

Soft, monodisperse, spherical polymer beads, used e.g. for coating, film spacer, catalyst carrier, standard substance or as starting material for chromatographic resin or ion exchanger, are produced by seed-feed process

Publication number: DE10061544

Publication date: 2002-06-13

Inventor: KARLOU-EYRISCH KAMELIA (DE);
PODSZUN WOLFGANG (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- international: *B01J20/26; B01J39/20; B01J41/14;
C08F265/06; B01J20/22; B01J39/00;
B01J41/00; C08F265/00; (IPC1-7):
B01D15/08; C08F220/18; C08J3/05;
C08J5/20; C09D5/02*

- european: *B01J20/26; B01J20/281; B01J39/20;
B01J41/14; C08F265/06; G01N30/48*

Application number: DE20001061544 20001211

Priority number(s): DE20001061544 20001211

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10061544

In the production of soft, monodisperse, spherical polymer beads (I) of average particle size 2-100 microns m by the seed-feed process, a monodisperse, spherical copolymer seed of particle size 1-20 microns m is suspended in an aqueous continuous phase, swollen by adding feed (II) and polymerized to (I) at elevated temperature. (II) contains 20-85 wt.% 4-18 carbon alkyl (meth)acrylate, 10-50 wt.% water-soluble monomer, 1-20 wt.% crosslinker, 0-25 wt.% other monomer and 0.05-5 wt.% initiator. An Independent claim is also included for soft, monodisperse, spherical polymer beads (I) produced in this way.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 61 544 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 F 220/18
C 08 J 3/05
C 09 D 5/02
C 08 J 5/20
// B01D 15/08

⑳ Aktenzeichen: 100 61 544.9
㉔ Anmeldetag: 11. 12. 2000
㉕ Offenlegungstag: 13. 6. 2002

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Karlou-Eyrisch, Kamelia, Dr.-Chem., 40235
Düsseldorf, DE; Podszun, Wolfgang, Dr.-Chem.,
51061 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Weiche, momodisperse, kugelförmige Perlpolymerisate

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von weichen monodispersen kugelförmigen Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm sowie die nach diesem Verfahren erhaltenen Perlpolymerisate selber und deren Verwendungen.

DE 100 61 544 A 1

DE 100 61 544 A 1

crylat.

[0014] Das erfindungsgemäß in Verfahrensschritt A) einzusetzende kugelförmige Copolymerisat besitzt eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 20 µm, vorzugsweise 1 bis 12 µm, besonders bevorzugt 2 bis 10 µm.

[0015] Die im Verfahrensschritt A) einzusetzende Saat wird in einer wässrigen, kontinuierlichen Phase suspendiert, wobei das Verhältnis von Saat und Wasser weitgehend unkritisch ist. Es kann beispielsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 100, vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 1 : 10 liegen. Das Suspendieren kann beispielsweise mit Hilfe eines normalen Güter- oder Blattrührers erfolgen, wobei niedrige bis mittlere Scherkräfte angewendet werden.

[0016] Im Verfahrensschritt B) wird zu dem suspendierten Saat-Polymerisat ein Zulauf aus Monomer und Initiator hinzugegeben.

[0017] Der Zulauf enthält 20-85 Gew.-%, vorzugsweise 30-80 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit einem C₄- bis C₁₈-Alkylrest (a). Erfindungsgemäß bevorzugte (Meth)acrylsäureester (a) sind bereits oben bei der Charakterisierung des Saat-Copolymerisates aufgelistet.

[0018] Die Menge des wasserlöslichen Monomers (b) beträgt 10-50 Gew.-%, bevorzugt 10-30 Gew.-% bezogen auf den Zulauf. Wasserlösliche Monomere (b) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die sich bei 20°C zu mehr als 5 Gew.-% in Wasser lösen. Als Beispiele seien genannt:

Acrylsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Methacrylsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Glycerinmonoacrylat, Aminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon oder Vinylimidazol. Bevorzugt ist Hydroxyethylmethacrylat.

[0019] Der Vernetzer (c) wird in Mengen von 1-20 Gew.-%, bevorzugt 2-10 Gew.-% bezogen auf den Zulauf eingesetzt. Vernetzer (c) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen im Molekül, wie beispielsweise Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandiolmethacrylat, Butandiolmethacrylat, Hexandiolmethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat oder Divinylbenzol. Bevorzugt ist Ethylenglykoldimethacrylat.

[0020] Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden als weitere Monomere (d), beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat, Vinyladipat, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Propylmethacrylat oder Acrylnitril in Mengen von 0-25 Gew.-%, vorzugsweise 0-10 Gew.-% eingesetzt.

[0021] Als Initiatoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle üblicherweise für die Einleitung von Polymerisationen verwendbaren Substanzen eingesetzt werden. Vorzugsweise in Betracht kommen öllösliche Initiatoren. Beispielsweise genannt seien Peroxyverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(p-chlorbenzoylperoxid), Dicyclohexylperoxidcarboxylat, tert.-Butylperacolat, 2,5-Bis-(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, sowie Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril), 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propanol] oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid.

[0022] Der Zulauf kann darüber hinaus gegebenenfalls Molekulargewichtregler beispielsweise Dodecylmercaptan, Butylmercaptan oder Mercaptoethanol enthalten.

[0023] Um hohe Ausbeuten zu erzielen und um eine unerwünschte Polymerisation des Zulaufs in der Wasserphase zu unterdrücken, können der Wasserphase gegebenenfalls wasserlösliche Radikalfänger zugesetzt werden. Als Radikalfänger, oftmals auch als Inhibitoren bezeichnet, kommen sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit und Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmono-methylether, Resorcin, Brenzkatechin und tert.-Butylbrenzkatechin. Auch kondensierte Phenole, wie [(3,3',3',5',5',5'-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylene-2,4,6-triyl)tri-p-kresol)] sind vorteilhaft. Weitere organische Inhibitoren sind beispielsweise stickstoffhaltige Verbindungen wie Diethylhydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Die Konzentration des gegebenenfalls einzusetzenden Inhibitors beträgt 5-1000 ppm, vorzugsweise 10-500 ppm, besonders bevorzugt 20-250 ppm, bezogen auf die wässrige Phase.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Saat-Zulauf-Verfahrens wird dieses in Anwesenheit eines Dispergiemittels durchgeführt. Als Dispergiemittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck einzusetzenden Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien natürliche oder synthetische wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke oder Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester oder Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Copolymerisate aus Methacrylsäure oder Methacrylsäureestern.

[0025] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Zulauf als wässrige Emulsion zugegeben. Die Emulsion hat vorzugsweise ein Phasenverhältnis (o : w) von 1 : 2 bis 1 : 10. Zur Herstellung der Emulsion werden ionische oder nichtionische Tenside verwendet. Beispiele für nichtionische Tenside sind die ethoxylierten Nonylphenole. Als anionische Tenside sind Alkylsulfonate und besonders die Natriumsalze von Sulfobornsteinsäureestern geeignet. N-Alkylammoniumsalze, wie beispielsweise Methyltricaprylammoniumchlorid, seien als kationische Tenside genannt. Bevorzugt wird eine Kombination aus ionischem und nichtionischem Tensid, z. B. eine Mischung aus ethoxyliertem Nonylphenol und dem Natriumsalz des Sulfobornsteinsäureisooctylesters. Das Tensid, bzw. die Tensidmischung wird in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf den Zulauf eingesetzt.

[0026] Die Zugabe des gegebenenfalls emulgierten Zulaufs (Schritt B) erfolgt beispielsweise bei Raumtemperatur. Normalerweise wird der Zulauf innerhalb von einigen Stunden der suspendierten Saat zugegeben.

[0027] Es ist auch möglich ein sogenanntes "dynamisches" Saat-Zulauf-Verfahren anzuwenden. Bei dieser Verfahrensvariante erfolgt die Zugabe des Zulaufs bei einer Temperatur, bei der der zugesetzte Initiator aktiv ist, über einen längeren Zeitraum, z. B. innerhalb von 2 bis 10 Stunden.

[0028] Zur Einleitung der Polymerisation (Schritt C) wird die gequollene Saat auf eine Temperatur, bei der der angewendete Initiator aktiv ist, erwärmt. Die Temperatur liegt im allgemeinen zwischen 50 bis 100°C, vorzugsweise zwischen 75 und 85°C. Die Polymerisation dauert 0,5 h bis einige Stunden. Nach der Polymerisation kann das Saatzu-

(mesitylene-2,4,6-triyl)tri-p-kresol] und 500 g Wasser mit einem Rotor-Stator-Mischer emulgiert. Diese Mischung (Zulauf) wird in fünf Schritten (23,4 ml in 0,5 ml/min; 115,1 ml in 1,25 ml/min; 207,5 ml in 2,25 ml/min; 115,1 ml in 2,5 ml/min und 138,5 ml in 3 ml/min) zu der Saat-Suspension mit einer Dosierpumpe zugegeben. Die Saat wird nach 16 h Quellung 9 h lang bei 80°C ausgehärtet. Das Perlpolymerisat wird durch Sedimentation isoliert, mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet. Die Teilchengröße der erhaltenen Perlpolymerisate beträgt 10 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von weichen, monodispersen, kugelförmigen Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm nach einem Saat-Zulauf-Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass man

A) monodisperse, kugelförmige Copolymerisate mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm als Saat in einer wässrigen kontinuierlichen Phase suspendiert,

B) zu dieser Suspension eine Mischung aus Monomeren und Initiator (Zulauf), wobei diese Mischung in die Saat einquillt, zugebt und

C) die gequollene Saat zu Perlpolymerisaten bei erhöhter Temperatur polymerisiert, wobei, die Mischung des Zulaufs

a) 20-85 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit einem C₄- bis C₁₈-Alkylrest

b) 10-50 Gew.-% wasserlösliches Monomer

c) 1-20 Gew.-% Vernetzer und

d) 0-25 Gew.-% weiteres Monomer und

e) 0,05-5 Gew.-% Initiator

enthält.

2. Verfahren zur Herstellung von weichen, monodispersen, kugelförmigen Perlpolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Saat einen Quotienten aus dem 90%-Wert (Ø (90)) und dem 10%-Wert (Ø (10)) der Volumenverteilung von weniger als 2,0 aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in Gegenwart eines Molekulargewichtreglers durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in Gegenwart von Inhibitoren durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in Anwesenheit eines Dispergiermittels durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zulauf als wässrige Emulsion zugegeben wird.

7. Weiche, monodisperse, kugelförmige Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm erhältlich mittels eines Saat-Zulauf-Verfahrens durch

A) Suspendieren von monodispersen, kugelförmigen Copolymerisaten mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm als Saat in einer wässrigen kontinuierlichen Phase,

B) Zugabe einer Mischung aus Monomeren und Initiator (Zulauf), wobei diese Mischung in die Saat einquillt und

C) Polymerisation der gequollenen Saat zu Perlpolymerisaten bei erhöhter Temperatur,

wobei die Mischung des Zulaufs

a) 20-85 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit einem C₄- bis C₁₈-Alkylrest

b) 10-50 Gew.-% wasserlösliches Monomer

c) 1-20 Gew.-% Vernetzer

d) 0-25 Gew.-% weiteres Monomer und

e) 0,05-5 Gew.-% Initiator

enthält.

8. Verwendung der Perlpolymerisate gemäß Anspruch 7 zur Beschichtung oder Modifikation von Oberflächen, als Abstandhalter für Filmmaterialien, als Träger für Katalysatoren oder biologisch aktive Substanzen, als Leuchtsubstanzen für Lichtstreuungsmessungen oder als Ausgangsmaterialien für Chromatographieharze und Ionenaustauscher.